

**УДК 544.653.2**

**ФОТОТОК И ФОТОПОТЕНЦИАЛ В ОКСИДАХ МЕДИ,  
АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА МЕДИ И МЕДНО-ЗОЛОТЫХ СПЛАВАХ**

*Введенский А.В., Грушевская С.Н., Ганжа С.В.*

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
E-mail: sg@chem.vsu.ru*

Методами вольтамперометрии, хроноамперометрии с одновременной регистрацией фототока, хронопотенциометрии с одновременной регистрацией фотопотенциала в режиме открытой цепи, а также сканирующей электронной микроскопии исследовано анодное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллической меди и медно-золотых сплавах (4 и 15 ат.% Au) в деаэрированном растворе 0.1 М КОН. Показано, что оксиды Cu(I) и Cu(II) являются полупроводниками р-типа. На сплавах формируются оксиды с меньшим отклонением от стехиометрического состава, чем на меди. Оксид Cu(I) характеризуется шириной запрещенной зоны 2,2 эВ для непрямых оптических переходов независимо от содержания золота в сплаве.

**Ключевые слова:** медь, сплав, оксидообразование, фототок, фотопотенциал.

Оксиды меди вызывают неослабевающий интерес исследователей-электрохимиков не только как основные продукты коррозии меди, но и как перспективные материалы для использования в электрохимических источниках тока, солнечных батареях, топливных элементах и электрокатализе. Применимость оксидных систем в той или иной сфере определяется их структурными свойствами, к которым относятся характер проводимости, концентрация преобладающих дефектов кристаллической решетки, степень отклонения от стехиометрического состава, ширина запрещенной зоны и потенциал плоских зон. Перечисленные характеристики могут зависеть не только от состава раствора, потенциала формирования оксида и его толщины, но и от химического состава электрода. Анодное оксидообразование, в отличие от термического окисления или электроосаждения, позволяет получить оксид с контролируемыми структурными свойствами. Одним из немногих *in situ* исследований, позволяющих осуществить такой контроль, является измерение фотопотенциала  $E_{ph}$  и фототока  $i_{ph}$ .

Цель работы – определить характер влияния сплавообразования на фотоэлектрохимические свойства оксидов меди, анодно сформированных на меди и медно-золотых сплавах с содержанием золота  $X_{Au} = 4; 15$  ат.% в деаэрированном 0,1 М КОН.

Обнаружено, что независимо от маршрута формирования и химического состава подложки в оксидах Cu(I) и Cu(II) генерируется отрицательный (катодный) фототок, амплитуда фототока заметно уменьшаются с ростом концентрации золота

в сплаве. Сам факт появления катодного фототока свидетельствует о преобладании акцепторных дефектов в структуре оксида и р-типе проводимости.

Потенциостатическая поляризация Cu-электрода при потенциалах, отвечающих образованию оксида Cu(I), приводит к появлению отрицательного фототока почти сразу после включения поляризации (рис. 1а). Амплитуда  $i_{ph}$  увеличивается по мере накопления заряда и утолщения анодной пленки. На сплаве Cu4Au только в узком интервале потенциалов (-0,19 ÷ -0,17 В) регистрируется отрицательный фототок с очень низкой амплитудой. На сплаве Cu15Au фототок зафиксировать не удается.

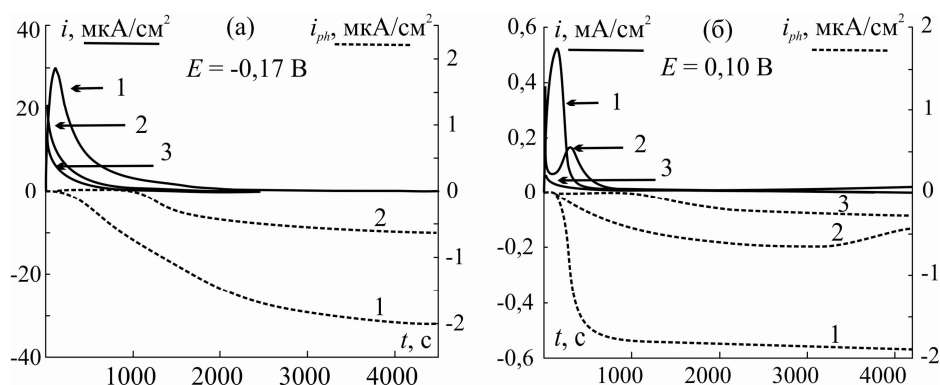


Рис. 1. Хроноамперограммы Cu (1), Cu4Au (2) и Cu15Au (3) при формировании Cu<sub>2</sub>O (а) и CuO (б) с одновременной регистрацией фототока;  $\lambda = 400$  нм.

В области потенциалов формирования оксида Cu(II) отрицательный фототок появляется после нуклеационного максимума на хроноамперограмме и довольно быстро возрастает (рис. 1б). На сплаве Cu15Au по сравнению с Cu4Au амплитуда нуклеационного пика гораздо ниже, а сам пик смещен в область больших времен. Соответственно фототок возникает позже и имеет гораздо меньшую амплитуду.

Аналогичная ситуация наблюдается и для положительного фотопотенциала, регистрируемого после отключения потенциостатической поляризации. Несмотря на равенство толщин оксидных пленок, сформированных на меди и сплавах, амплитуда фотопотенциала снижается с ростом концентрации золота, что может свидетельствовать о снижении степени отклонения состава оксидов от стехиометрического. Положительные значения фотопотенциала подтверждают р-тип проводимости в анодно сформированных оксидах Cu(I) и Cu(II).

Спектральная зависимость фототока при потенциалах формирования Cu<sub>2</sub>O на Cu и Cu4Au (рис. 2), показывает, что преимущественными являются не прямые оптические переходы, ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ.

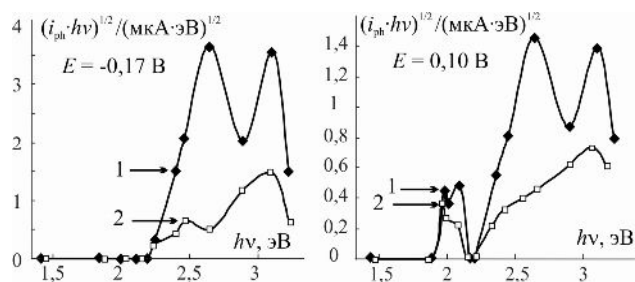


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока в оксидах Cu(I) и Cu(II) на Cu (1) и Cu<sub>4</sub>Au сплаве (2) при  $E = -0,17$  (а) и  $E = 0,10$  В (б) в координатах, критериальных для непрямых оптических переходов.

Исследования поддержаны грантом РФФИ №09-03-00554а.

### ВЫВОДЫ

1. На сплавах меди с золотом (4 и 15 ат.% золота) значения анодных токов образования оксидов заметно ниже по сравнению с медью. Амплитуда фототока и фотопотенциала, а значит, степень отклонения от стехиометрии, в оксидах Cu(I) и Cu(II) снижается при переходе от медной подложки к сплавам и с ростом концентрации золота в сплаве.
2. Оксиды меди Cu<sub>2</sub>O и CuO, возникающие на меди и Cu-Au сплавах в деаэрированном щелочном растворе, являются полупроводниками р-типа. Оксид Cu(I), анодно сформированный на меди и сплаве Cu<sub>4</sub>Au, характеризуется шириной запрещенной зоны 2,2 эВ с преобладанием непрямых оптических переходов.

**Введенський А.В. Фотоструму і фотопотенціал у оксид міді, анодно сформований на міді і мідно-золоті сплави / А.В. Введенський, С.М. Грушевська, С.В. Ганжа // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24(63), № 1. – С. 28-30.** Методами вольтамперометрії, хроноамперометрії з одночасною реєстрацією фотоструму, хронопотенціометрії з одночасною реєстрацією фотопотенціала в режимі відкритої ланцюга, а також скануючої електронної мікроскопії досліджено анодна формування оксидів Cu (I) і Cu (II) на полікристалічній міді та мідно-золотих сплавах (4 і 15 ат. % Au) в деаеріованій розчині 0.1 М КОН. Показано, що оксиди Cu (I) і Cu (II) є напівпровідниками р-типу. На сплавах формуються оксиди з меншим відхиленням від стехіометричного складу, ніж на міді міді. Оксид Cu (I) характеризується шириною забороненої зони 2,2 еВ для непрямих оптичних переходів незалежно від вмісту золота в сплаві.

**Ключові слова:** мідь, сплав, оксидообразование, фотострум, фотопотенціал.

**Vvedenskii A.V. Photocurrent and photopotential in the oxides anodically formed on copper and copper-gold alloys / A.V. Vvedenskii, S.N. Grushevskaya, S.V. Ganzha // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 28-30.**

The anodic formation of Cu(I) and Cu(II) oxides on polycrystalline copper and copper-gold alloys (4 and 15 at.% of gold) in deoxygenated 0.1 M KOH was investigated by voltammetry, chronoammetry with synchronous photocurrent measurement, chronopotentiometry of open circuit with synchronous photopotential measurement and scanning electronic microscopy. It was shown that Cu(I) and Cu(II) oxides are p-type semiconductors. The extent of non-stoichiometry of oxides decreases at transition from copper to copper-gold alloys. Band gap of Cu(I) oxide is 2.2 eV for indirect transitions independent from gold content.

**Keywords:** copper, alloy, oxide formation, photocurrent, photopotential.

Поступила в редакцію 17.09.2011 г.